

Process for manufacturing aqueous compositions containing an organosilicon compound.

Patent Number: ☐ [EP0098940](#), [A3](#), [B1](#)
Publication date: 1984-01-25
Inventor(s): DEUBZER BERNWARD DR; WILHELM HERMANN
Applicant(s): WACKER CHEMIE GMBH (DE)
Requested Patent: ☐ [JP58213046](#)
Application Number: EP19830104928 19830519
Priority Number(s): DE19823219220 19820521
IPC Classification: C08L83/10; C08K9/06; C09D3/82; C09D5/02
EC Classification: [C08G77/42](#), [C08L83/04](#)
Equivalents: ☐ [DE3219220](#), JP1659145C, JP3018666B
Cited Documents: [GB1522244](#); [DE1127078](#); [GB2092608](#); [GB1404356](#)

Abstract

1. Process for the production of aqueous compositions containing an organosilicon compound by mixing water with an organosilicon compound having aliphatic radicals bonded via oxygen to silicon, and a polyvinyl alcohol or water-soluble cellulose ether having alcoholic hydroxyl groups or a polyvinyl alcohol and water-soluble cellulose ether having alcoholic hydroxyl groups with the addition of acid in order to adjust to an acid pH value, characterized in that, as the organosilicon compound having aliphatic radicals bonded via oxygen to silicon, an organosiloxane having aliphatic radicals bonded via oxygen to silicon is used, which was produced before the mixing with polyvinyl alcohol or cellulose ether.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

⑨ 日本国特許庁 (JP)
⑩ 公開特許公報 (A)

⑪ 特許出願公開
昭58—213046

⑫ Int. Cl.³
C 08 L 83/04
C 09 D 3/82

識別記号

庁内整理番号
7016—4 J
6516—4 J

⑬ 公開 昭和58年(1983)12月10日

発明の数 1
審査請求 有

(全 5 頁)

⑭ 有機珪素化合物を含有する水性組成物

⑮ 特 願 昭58—86005

⑯ 出 願 昭58(1983)5月18日

優先権主張 ⑰ 1982年5月21日 ⑱ 西ドイツ
(DE) ⑲ P3219220.7

⑳ 発 明 者 ベルンヴァルト・ドイプツアー
ドイツ連邦共和国ブルクハウゼ
ン・フィルヒヨヴ・シュトラ
ーセ14

㉑ 発 明 者 ヘルマン・ヴィルヘルム

㉒ 出 願 人 ワツカー・ヒエミー・ゲゼルシ
ヤフト・ミット・ベジユレンク
テル・ハフツング
ドイツ連邦共和国ミュンヘン22
プリンツレーゲン・テンストラ
ーセ22

㉓ 復 代 理 人 弁理士 矢野敏雄

明 細 書

1 発明の名称

有機珪素化合物を含有する水性組成物

2 特許請求の範囲

1. ポリビニルアルコール又はアルコール性ヒドロキシ基を有する水溶性セルロースエーテルと、又はポリビニルアルコール及びアルコール性ヒドロキシ基を有する水溶性セルロースエーテルと、酸素を介して珪素に結合する脂肪族基を有する有機珪素化合物とを酸性 pH 値に調節するための酸の添加下に水と混合することにより製造される有機珪素化合物を含有する水性組成物において、酸素を介して珪素に結合する脂肪族基を有する有機珪素化合物として、ポリビニルアルコール又はセルロースエーテルとの混合前に製造した酸素を介して珪素に結合する脂肪族基を有するオルガノシロキサンが使用されていることを特徴とする有機珪素化合物を含有する水性組成物。

(1)

2. 酸素を介して珪素に結合する脂肪族基を有するオルガノシロキサンとしてモノオルガノシロキサン単位少なくとも 20 モル % からなるようなものが使用されている特許請求の範囲第 1 項記載の組成物。

3. ポリビニルアルコール又はセルロースエーテル、又はポリビニルアルコール及びセルロースエーテルと酸素を介して珪素に結合する脂肪族基を有するオルガノシロキサンとを水と混合した後中和されている特許請求の範囲第 1 項又は第 2 項記載の組成物。

3 発明の詳細な説明

酸素を介して珪素に結合する脂肪族基を有する有機珪素化合物、すなわち狭く限定された種類のモノオルガノトリアルコキシシラン、例えばメチルトリメトキシシラン及びヒドロキシエチルセルロース、すなわちアルコール性ヒドロキシ基を有する水溶性セルロースエーテルを酸性 pH 値に調節するための酸の添加下に水と混合することにより製造されている水性組成物はす

(2)

でに英国特許第1522244号明細書(1978年8月23日公開、Dow Corning Limited)に記載されている。すでに公知のこれらの組成物は溶液である。これに対し本発明による組成物は乳剤である。英国特許第1522244号明細書による組成物に対し、本発明による組成物は特に酸性pH値でもアルカリ性又は中性pH値でも著しく長い間安定であり、SiO結合有機基の種類に關してあまり限定されず、SiO-結合メチル-、エナル-又はビニル基だけでなく例えばフェニル-又はイソオクテル基を有してよく、更にモノオルガノシロキサン単位だけでなく、ジオルガノシロキサン単位及びトリオルガノシロキサン単位をも有してよく、こうしてより弾性で撓性のある被膜を与えるという利点を有する。

本発明の課題はポリビニルアルコール又はアルコール性ヒドロキシル基を有する水溶性セルロースエーテルと、又はポリビニルアルコール及びアルコール性ヒドロキシル基を有する水溶

(3)

り測定した。

本発明による組成物を製造する際ポリビニルアルコールの種々の種類のポリビニルアルコールからなる混合物を使用することができる。本発明による組成物の製造の際、1種類のポリビニルアルコールを使用することもできる。

本発明による組成物を製造する際アルコール性ヒドロキシル基を有する水溶性セルロースエーテルとしては同様に任意の市販のアルコール性ヒドロキシル基を有する水溶性セルロースエーテルを使用することができる。1分子あたり平均グルコース単位200~1000で、約25~30重量%の平均メトキシ含量のメチルセルロース、1分子あたり平均グルコース単位200~1000で、約25~30重量%の平均メトキシ含量のメチルヒドロキシエチルセルロース及び1分子あたり平均150~1000グルコース単位で、7.5~9重量%の結合ナトリウム含量を有するナトリウム-カルボキシメチルセルロースが有利である。

(5)

性セルロースエーテルと、酸素を介して珪素に結合する脂肪族基を有する有機珪素化合物とを酸性pH値に調節するための酸の添加下に水と混合することにより製造される有機珪素化合物を含有する水性組成物に關し、酸素を介して珪素に結合する脂肪族基を有する有機珪素化合物として、ポリビニルアルコール又はセルロースエーテルとの混合前に製造した酸素を介して珪素に結合する脂肪族基を有するオルガノシロキサンが使用されていることを特徴とする。

ポリビニルアルコールとしては本発明による組成物の製造の際、任意のポリビニルアルコールを使用することができる。ポリビニルアルコールは市販されている。市販のポリビニルアルコールとは特に79~99.5モルパーセントの加水分解度を有する部分離化ポリ酢酸ビニルであつて、これの4重量%水溶液は20℃で2~50mPa.sの粘度を有するものである。この明細書中のポリビニルアルコールの粘度はそれぞれヘップラー(Höppler)による落下球-粘度計によ

(4)

もちろん、本発明による組成物の製造の際に種々の種類のセルロースエーテルの混合物を使用することもできる。しかしながら本発明による組成物を製造する際1種類のセルロースエーテルのみを使用することもできる。

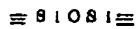
本発明による組成物を製造する際、ポリビニルアルコール又はセルロースエーテル又はポリビニルアルコール及びセルロースエーテルをそれぞれ酸素を介して珪素に結合した脂肪族基を有するオルガノシロキサンのそのつどの使用量に対して全体で1~15重量%、特に3~10重量%の量で使用するのが有利である。

本発明による組成物を製造する際、水はそのつど使用した水及び酸素を介して珪素に結合する脂肪族基を有するオルガノシロキサンの全量に対して、40~70重量%の量が有利である。

本発明による組成物の製造のために使用する有機珪素化合物がオルガノシロキサンであるためには、この有機珪素化合物はもちろん少なくとも珪素原子2個及び少なくともシロキサン酸

(6)

素原子、すなわち基



の酸素原子1個を有していなければならない。

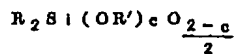
本発明による組成物を製造する際に使用した酸素を介して珪素に結合する脂肪族基を有するオルガノシロキサンが25℃で10～1000 $\text{mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ の粘度を有するのは有利である。

本発明による組成物を製造する際に使用した酸素を介して珪素に結合する脂肪族基を有するオルガノシロキサンは酸素を介して珪素に結合する脂肪族基10～40モル％を有し、かつこれらの基は基あたり炭素原子数1～4であるのが有利である。

本発明による組成物を製造する際に使用したオルガノシロキサンが少なくともモノオルガノシロキサン単位20モル％を有しているのは有利であり、このことはこれが100モルパーセントまでモノオルガノシロキサン単位からなつていてもよいことを意味する。本発明による組成物を製造する際に使用したオルガノシロキサ

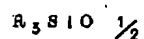
(7)

単位は一般式



〔式中、R及びOR'はそれぞれ前記のものを表わし、cは0又は1である〕により表わすことができる。

トリオルガノシロキサン単位は一般式



〔式中、Rは前記のものを表わす〕により表わされる。

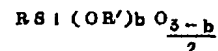
トリオルガノシロキサン単位及びSiO₂結合有機基を有さないシロキサン単位の量はそれぞれ最高で5モル％であるのが有利である。

1個の有機基Rの例は直鎖又は分枝鎖アルキル基であり、例えばメチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基及びsec-ブチル基並びにオクチル基、ドデシル基及びオクタデシル基；シクロアルキル基、例えばシクロペンチル基及びシクロヘキシル基；直鎖又は分枝鎖アルケニル基、例えばビニル基、アリル基及びメタリル基；アリール基、例えば

(9)

ン中に場合により存在する他のシロキサン単位がジオルガノシロキサン単位、トリオルガノシロキサン単位及び式 $\text{SiO}_{\frac{4-\text{a}}{2}}$ もしくは $\text{Si}(\text{OR}')_{\text{a}}\text{O}_{\frac{4-\text{a}}{2}}$ （ここで、aは1、2又は3であり、OR'は同一又は異なるシリシウムに酸素を介して結合する脂肪族基を表わす）から選ばれた少なくとも1種の単位に属するのが有利である。

本発明による組成物を製造する際に使用した酸素を介して珪素に結合した脂肪族基を有するオルガノシロキサン中のモノオルガノシロキサン単位は一般式



〔式中、Rは同一又は異なつていてもよいSiO₂-結合性の1個の有機基を表わし、bは0、1又は2であり、OR'は前記のものを表わす〕により表わすことができる。

本発明による組成物を製造する際に使用した酸素を介して珪素に結合した脂肪族基を有するオルガノシロキサン中のジオルガノシロキサン

(8)

フェニル基、アルカリール基、例えばトリル基；及びアラルキル基、例えばベンジル基並びに置換炭化水素基、例えばハロゲン化炭化水素基、例えば3,3,3-トリフルオルプロピル基並びにクロルフエニル基及びジクロルフエニル基である。

脂肪族基R'の例はメチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、sec-ブチル基及びメトキシエチレン基であり、この際メチル基及びエチル基は有利である。

本発明による組成物の製造において酸素を介して珪素に結合する脂肪族基を有する種々の種類のオルガノシロキサンからなる混合物を使用することができる。しかしながら、本発明による組成物を製造する際に酸素を介して珪素に結合する脂肪族基を有するオルガノシロキサン1種のみを使用することもできる。

本発明による組成物を製造する際に酸素を介して珪素に結合する脂肪族基を有するオルガノシロキサンに付加的に他の有機珪素化合物を一

(10)

緒に使用することができる。このようなその他の有機珪素化合物の例はSi結合ヒドロキシ基を有する分枝鎖又は直鎖のオルガノシロキサン、Si結合ヒドロキシ基を有するか又は有さない環状オルガノポリシロキサン及びポリエチルシリケートである。

本発明による組成物を製造する際、酸性pH値としてpH値1~5、特に1~3のpH値を使用するのが有利である。pH値の調節のためには、pH値を所望の値に調節するために好適である任意の酸並びに酸の混合物を使用するのが好適である。スルホン酸及び鉱酸、例えば塩酸又は硫酸が有利である。所望のpH値はもちろん酢酸でも調節できる。

本発明による組成物の製造はこの際使用される珪素化合物、酸、ポリビニルアルコール又はセルロースエーテルもしくはポリビニルアルコール及びセルロースエーテル及び水の混合を任意の順で行なうことにより実施してよい。この際、例えば酸素を介して珪素に結合した脂肪族

(11)

力を適用することでもできる。

本発明による組成物の製造の際の混合は、例えばガラス板上に担持させた混合物の一滴が乾燥して完全なフィルムを形成する時終了させてよい。これはpH値2で30~60分後である。

本発明による組成物の製造の際、酸素を介して珪素に結合する脂肪族基と水、及びたぶんポリビニルアルコール又はセルロースエーテルのヒドロキシ基との反応並びにこの製造の際に使用したオルガノシロキサンの分子量増加が起きるのである。

混合物の一滴が乾燥して完全なフィルムとなる時、この混合物を中和、すなわち約7のpH値に調節するのがよい。この中和のためには塩基、例えばアンモニア、アミン、アミノアルコール、例えばエタノールアミン、酸化カルシウム、酸化マグネシウム又は他の酸結合物質、例えば炭酸カルシウムを使用する。このような中和は有利である。

(13)

基を有するオルガノシロキサンをポリビニルアルコール又はセルロースエーテルもしくはポリビニルアルコール及びセルロースエーテル、酸及び水の全使用量の1部のみと混合し、この混合の間に又はこの混合の後に残りの水を加える。更に、例えば酸素を介して珪素に結合する脂肪族基を有するオルガノシロキサンをポリビニルアルコール又はセルロースエーテルもしくはポリビニルアルコール及びセルロースエーテルの酸性水溶液中に混入してもよい。

本発明による組成物の製造を、エマルジョンの製造に好適である混合容器中で実施する。このような混合容器の例は高速ステーター・ローター・攪拌装置及び攪拌円板装置である。しかし、単なる羽根型攪拌装置を使用してもよい。

本発明による組成物の製造のために使用する物質を室温及び周囲雰囲気圧力下に混合するのが有利である。所望の場合より低い又はより高い温度を適用することでもできる。同様に本発明による組成物の製造の際に高い圧力又は低い圧

(12)

本発明による組成物は、酸素を介して珪素に結合する脂肪族基の加水分解の際に遊離するアルコールを除けば有機溶剤を有さないので非常に有利である。例えば、これらは例えば木材、石積み、金属、プラスチック又はガラス上の水性ペイント用結合剤として使用され、この際この水性ペイントはアルミニウム顔料をも含む任意の顔料を含有してよい。更に、本発明による組成物は例えばオルガノポリシロキサンエラストマーと任意の基材との結合のための下地剤として、有機分散剤のための添加物として及びフェノール樹脂結合熱物性絶縁物質中の疎水化剤として使用することができる。

次に実施例につき本願発明を詳細に説明するが、実施例中の「部」及び「部」は特に記載のない限り「重量部」及び「重量部」を表わす。

例 1

25℃において25ml・8⁻¹の粘度のエトキシ基40モル部を有するメチルトリエトキシシランの部分加水分解物250部に未加水分解基

(14)

がアセチル基である加水分解度 86.0 ~ 89.0 モル% のポリビニルアルコールの 10% 水溶液 (これの 4 重量% 水溶液は 20℃ で 25 ± 4 mPa.s の粘度を有する) 125 部を、すなわち酸素を介して珪素に結合するエチル基を有するメチルシランの重量に対してポリビニルアルコール 5% を加える。こうして得られた不均一な混合物をステーター・ローター攪拌装置 (商品名 Ultra-Turrax として公知) 中で均質な混合物に変換し、この際 5 分かけて水 150 部を加える。その後、48% 硫酸で pH 値を 2 に調節し、更に 30 分間ステーター・ローター攪拌装置中で攪拌し、25% アンモニア溶液で pH 値を約 7 に調節する。

例 2

例 1 に記載された方法を繰り返すが、メチルトリエトキシシランの部分加水分解物のかわりに 25℃ での粘度が 20 mPa.s であるメトキシ基 25 モル% を有するイソオクテルトリエトキシシランの部分加水分解物同量を使用する。

(15)

物と、25℃ における粘度 120 mPa.s の末端単位中にそれぞれ 1 個の Si 結合ヒドロキシ基を有するジメチルポリシロキサンとの同重量部からなる同一量を使用する。

例 1 ~ 5 により製造されたすべての組成物は優れた貯蔵安定性及び乾燥させると高い機械抵抗を有する完全フィルムとなる。

例 6

水 150.0 部中の 1 分子あたりグルコース単位平均 600 であり平均メトキシ含量約 25% のメチルヒドロキシエチルセルロース 30 部の溶液中に例 1 に詳細に説明したメチルトリエトキシシランの部分加水分解物 1470 部を加える。この混合物を単純な羽根型攪拌装置で攪拌し、48% 硫酸 3.4 部を加える。更に 4 時間攪拌した後 25% アンモニア水溶液で pH 値を約 7 に調節する。

このように製造したエマルジョンの試料を 4000 r.p.m で 1 時間遠心分離した。この際、水相及びオルガノポリシロキサン相の分離は全

(17)

例 3

例 1 に記載された作業法を繰り返すが、メチルトリエトキシシランの部分加水分解物のかわりに、25℃ での粘度 125 mPa.s である、メトキシ基 12 モル% 及び n-ブトキシ基 6 モル% を有する、モル比 2 : 1 の $O_6H_5SiO_{3/2}$ 単位及び $(OH)_2SiO$ 単位からなる混合ポリマーの同一量を使用する。

例 4

例 1 に記載した方法を繰り返すが、メチルトリエトキシシランの部分加水分解物のかわりに粘度が 15 mPa.s であるメトキシ基 35 モル% を有するモル比 1 : 1 の $O_6H_5SiO_{3/2}$ 単位及び $(OH)_2SiO$ 単位からなる混合ポリマー同量を使用する。

例 5

例 1 に記載した方法を繰り返すが、唯一の有機珪素化合物としてメチルトリエトキシシランの部分加水分解物のかわりに例 1 に詳細に記載したメチルトリエトキシシランの部分加水分解

(16)

く観察されない。

この乳剤を室温で 4 週間貯蔵した後、乳剤の変化は全く見られない。

比較実施例 a)

例 6 に記載した方法を繰り返すが、メチルトリエトキシシランの部分加水分解物のかわりにメチルトリエトキシシラン 1470 部を使用する。

ほとんど透明な溶液を先ず形成するが、数時間の後乳白色となる。室温で 48 時間貯蔵した後、この混合物はゲル状になった。

復代理人 弁理士 矢野敏雄



(18)